

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-076404

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
H01L 21/3065

(21)Application number : 2000-263023

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.08.2000

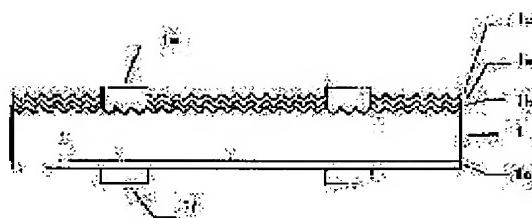
(72)Inventor : INOMATA YOSUKE
FUKUI KENJI

(54) SURFACE ROUGHENING METHOD OF SILICON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a rough surface of a silicon substrate which is used for a semiconductor substrate, especially for a solar battery, with excellent efficiency and high tact.

SOLUTION: In a surface roughening method of a silicon substrate wherein the surface of a silicon substrate is made rough by dry etching, etching is performed while etching residue is stuck on a surface of the silicon substrate, and the surface is roughened. After that, the etching residue is eliminated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-76404

(P2002-76404A)

(43)公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 L 31/04
21/3065

識別記号

F I
H 01 L 31/04
21/302

テマコード^{*}(参考)
H 5 F 0 0 4
J 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-263023(P2000-263023)

(22)出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71)出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72)発明者 猪股 洋介
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6
京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック
内

(72)発明者 福井 健次
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6
京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック
内

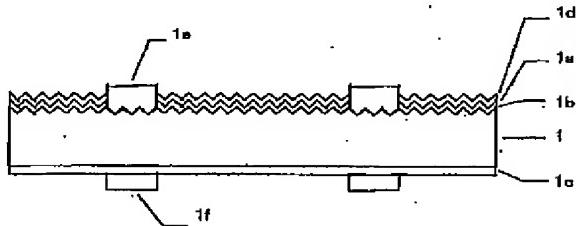
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン基板の粗面化法

(57)【要約】

【課題】半導体基板、特に太陽電池に用いられるシリコン基板表面の凹凸形成を効率よく、高タクトで行う方法を提供する。

【解決手段】シリコン基板の表面をドライエッティング法で粗面状にするシリコン基板の粗面化方法において、前記シリコン基板の表面にエッティング残渣を付着させながらエッティングして粗面化した後、このエッティング残渣を除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン基板の表面をドライエッチング法で粗面状にするシリコン基板の粗面化法において、前記シリコン基板の表面にエッティング残渣を付着させながらエッティングして粗面化した後、このエッティング残渣を除去するシリコン基板の粗面化法。

【請求項2】前記ドライエッティング法が反応性イオンエッティング法であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン基板の粗面化法。

【請求項3】前記シリコン基板の表面にエッティング残渣が残るエッティングガスを用いてエッティングした後、このエッティング残渣をエッティング残渣が残らないエッティングガスを用いて除去することを特徴とする請求項1に記載のシリコン基板の粗面化法。

【請求項4】シリコン基板の表面をエッティングガスを用いてドライエッティングすることにより粗面状にするシリコン基板の粗面化方法において、前記エッティングガスに水分を加えてエッティングするシリコン基板の粗面化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコン基板の粗面化法に関し、特に光電変換素子などに用いられるシリコン基板の粗面化法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】太陽電池は表面に入射した太陽光などの光エネルギーを電気エネルギーに変換するものである。この電気エネルギーへの変換効率を向上させるため、従来から様々な試みがなされてきた。そのひとつに基板の表面に入射した光の反射を少なくする技術があり、入射した光の反射を低減することで電気エネルギーへの変換効率を高めることができる。

【0003】太陽電池のうち主要なものは使用材料の種類により結晶系、アモルファス系、化合物系などに分類される。このうち、現在市場で流通しているのはほとんどが結晶系シリコン太陽電池である。この結晶系シリコン太陽電池はさらに単結晶型、多結晶型に分類される。単結晶型シリコン太陽電池は基板の品質がよいため、高効率化が容易であるという長所を有する反面、基板の製造コストが大きいという短所を有する。それに対し、多結晶型シリコン太陽電池は基板品質が劣るために高効率化が難しいという弱点はあるものの、低成本で製造できるというメリットがある。また、最近では多結晶シリコン基板の品質の向上やセル化技術の進歩により、研究レベルでは18%程度の変換効率が達成されている。

【0004】一方、量産レベルの多結晶シリコン太陽電池は低成本であったため、従来から市場に流通してきたが、近年環境問題が取りざたされる中でさらに需要が増してきており、低成本で且つより高い変換効率が求

められるようになった。

【0005】シリコン基板を用いて太陽電池素子を形成する場合に、基板表面を水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液でエッティングすると、表面に微細な凹凸が形成され、基板表面の反射をある程度低減させることができる。

【0006】面方位が(100)面の単結晶シリコン基板を用いた場合は、このような方法でテクスチャー構造と呼ばれるピラミッド構造を基板表面に均一に形成することができるものの、アルカリ水溶液によるエッティングは結晶の面方位に依存することから、多結晶シリコン基板で太陽電池素子を形成する場合、ピラミッド構造を均一には形成できず、そのため全体の反射率も効果的には低減できないという問題がある。

【0007】このような問題を解決するために、太陽電池素子を多結晶シリコン基板で形成する場合に、基板表面に微細な突起を反応性イオンエッティング(Reactive Ion Etching)法で形成することが提案されている(たとえば特公昭60-27195号、特開平5-75152号、特開平9-102625号公報参照)。すなわち、微細な突起を多結晶シリコンにおける不規則な結晶の面方位に左右されずに均一に形成し、特に多結晶シリコンを用いた太陽電池素子においても、反射率をより効果的に低減しようとするものである。

【0008】しかしながら、凹凸形成条件は非常に微妙であり、また、装置の構造によっても変化するため、条件の検討は非常に難しいことが多い。微細な突起を均一に形成できない場合は、太陽電池の光電変換効率が低下し、個々の太陽電池の価値はその発電効率で決まるところから、そのコストを低減するためには、太陽電池の変換効率を向上させなければならない。

【0009】また、反応性イオンエッティング法で用いられる反応性イオンエッティング装置は一般に平行平板電極型をしており、基板を設置している電極の側にR.F.電圧を印加し、他の一方の側及び内部の側壁をアースに接続してある。この容器内部を真空ポンプで真空引きし、真空引き完了後、エッティングガスを導入し、圧力を一定に保持しながら内部の被エッティング基板をエッティングする。このような手順を踏むことから、反応性イオンエッティング装置では真空引き及び大気リークの待ち時間が多い。また、反応性イオンエッティング装置はLSIなどの精密な小型半導体素子に用いられる場合が多いが、太陽電池に用いる際には太陽電池自身の面積が大きいため、1回あたりの処理枚数が少なく、コストが高くなるという問題があった。そのため反応性イオンエッティング装置を太陽電池製造工程に用いる場合には、いかに高タクトで処理を行うかも重要なポイントである。

【0010】本発明はこのような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、半導体基板、特に太陽電池に用いられるシリコン基板表面の凹凸を効率よく均一に形

成する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、請求項1に係るシリコン基板の粗面化法では、シリコン基板の表面をドライエッティング法で粗面状にするシリコン基板の粗面化法において、前記シリコン基板の表面にエッティング残渣を付着させながらエッティングして粗面化した後、このエッティング残渣を除去する。

【0012】上記シリコン基板の粗面化法では、前記ドライエッティング法が反応性イオンエッティング法であることが望ましい。

【0013】上記シリコン基板の粗面化法では、前記シリコン基板の表面にエッティング残渣が残るエッティングガスを用いてエッティングした後、このエンチング残渣をエッティング残渣が残らないエッティングガスを用いて除去することが望ましい。

【0014】また、請求項4に係るシリコン基板の粗面化法では、シリコン基板の表面をエッティングガスを用いてドライエッティングすることにより粗面状にするシリコン基板の粗面化方法において、前記エッティングガスに水分を加えてエッティングすることを特徴とする。

【0015】つまり、シリコン基板の表面を反応性イオンエッティング法および類似のドライエッティング法で粗面化する際に、エッティングされたシリコンを主成分とするエッティング残渣をシリコン表面に再付着させて、これをエッティングのマイクロマスクとして利用することでシリコン基板表面に凹凸構造を形成するものである。なお、このエッティング残渣は最終的には除去される。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は本発明に係る一実施形態を示す太陽電池セルの構造である。図1において1はシリコン基板、1aは表面凹凸構造、1bは受光面側不純物拡散層、1cは裏面側不純物拡散層(BSF)、1dは表面反射防止膜、1eは表面電極、1fは裏面電極を示している。

【0017】前記シリコン基板1は単結晶もしくは多結晶のシリコン基板である。この基板はp型、n型いずれでもよい。単結晶シリコンの場合は引き上げ法などによって形成され、多結晶シリコンの場合は鋳造法などによって形成される。多結晶シリコンは、大量生産が可能で製造コスト面で単結晶シリコンよりもきわめて有利である。引き上げ法や鋳造法によって形成されたインゴットを $300\mu\text{m}$ 程度の厚みにスライスして、 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ もしくは $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ 程度の大きさに切断してシリコン基板となる。

【0018】シリコン基板1の表面側には、入射した光を反射せずに有効に取り込むために微細な凹凸1aを形成する。これは、真空引きされたチャンバー内にガスを導入し、一定圧力に保持して、チャンバー内に設けら

れた電極にRF電力を印加することでプラズマを発生させ、生じた活性種であるイオン・ラジカル等の作用により基板表面をエッティングするものである。反応性イオンエッティング(RIE)法と呼ばれるこの方法は図2及び図3のように示される。

【0019】図2および図3において、2aはマスフローコントローラー、2bはシリコン基板、2cはRF電極、2dは圧力調整器、2eは真空ポンプ、2fはRF電源である。装置内にマスフローコントローラー2a部

10 分からエッティングガスとエッティング残渣生成用ガスを導入するとともに、RF電極2cでプラズマを発生させてイオンやラジカルを励起活性化して、RF電極2cの上部に設置されたシリコン基板2bの表面に作用させてエッティングする。図2に示す装置では、RF電極2cを装置内に設置して1枚のシリコン基板2bの表面をエッティングするが、図3に示す装置では、RF電極2cを装置の外壁に設置して複数枚のシリコン基板2bの表面を同時にエッティングするようにしている。

【0020】発生した活性種のうち、イオンがエッティングに作用する効果を大きくした方法を一般に反応性イオンエッティング法と呼んでいる。類似する方法にプラズマエッティングなどがあるが、プラズマ発生の原理は基本的に同じであり、基板に作用する活性種の種類の分布をチャンバー構造あるいは電極構造により異なる分布に変化させているだけである。そのため、本発明は反応性イオンエッティング法だけに限らず、広くプラズマエッティング法全般に対して有効である。

【0021】本発明では、例えば三フッ化メタン(CHF_3)を 20sccm 、塩素(Cl_2)を 50sccm 、酸素(O_2)を 10sccm 、 SF_6 を 80sccm 、さらにこれらに加えて H_2O を 1sccm 流しながら、反応圧力 7Pa 、プラズマを発生させるRFパワー 500W で3分間程度エッティングする。これによりシリコン基板表面には凹凸構造が形成される。エッティング中はシリコンがエッティングされて基本的には気化するが、一部は気化しきれずに分子同士が吸着して基板表面に残渣として残る。

【0022】また、ガス条件、反応圧力、RFパワーなどを凹凸形成ガス条件のエッティング後に主成分がシリコンである残渣がシリコン基板表面に残るような条件に設定すると、確実に凹凸形成を行うことができる。ただし、その凹凸のアスペクト比に関しては、条件により最適化が必要である。逆に、凹凸形成用のエッティング後の表面に残渣が残らないような条件ではいかなる条件でも凹凸形成を行うことは不可能である。

【0023】図4に、 H_2O を添加してエッティングした場合におけるエッティング時間とシリコン基板表面の反射率との関係を示す。図4は、三フッ化メタン(CHF_3)を 20sccm 、塩素(Cl_2)を 50sccm 、酸素(O_2)を 10sccm 、 SF_6 を 80sccm 、さ

らにこれらに加えてH₂Oを1 s c c m流しながら、反応圧力7 Pa、プラズマを発生させるRFパワー500 Wでエッティングを行ったものである。これによりH₂Oを添加しない従来条件(図4中の■印)では5分間必要なエッティング時間がH₂Oを添加すると3分で行えるようになることがわかる(図4中の●印および▲印)。つまり、H₂Oガスの添加によって、凹凸の形成・シリコン表面の粗面化は促進することができる。また、水分の量は、エッティングガスであるSF₆と等量(s c c m)を流すと凹凸の形成が遅くなることが示された。

【0024】このようにエッティングマスクを用いない場合のドライエッティングによる凹凸の形成過程は、主に、シリコンがエッティングされた際にエッティング生成物が基板上に再付着し、これがマイクロマスクとなって次のステップで下地のシリコンがエッティングされ、凹凸が形成されることになる。そのため、H₂Oを導入すると凹凸形成が促進されるのは、主にH₂Oがシリコン表面やエッティング生成物表面に吸着しやすく、この再付着が促進されるためである。この水分の最適値や上限・下限については、エッティング用の混合ガスの種類や比率、反応時の圧力、RFパワー、エッティングチャンバー形状などに左右される。

【0025】また、エッティングガス条件にH₂Oガスを添加する場合に限らず、元のガスに不純物を含んだものを用いる方法も有効である。一般に販売されている半導体エッティング用ガスは、99.999%程度の純度を有するのが普通である。しかし、例えばO₂ガスに純度の低い液体酸素を用いると、H₂Oガスを添加することと同様の効果を得ることができる。これは純度の低いO₂ガスには水分が含まれているためである。市場にある液体酸素は通常99.5%程度であり、水分は数十～数百ppmである。これを用いることで、低純度のためランニングコストを低く押さえることができ、また別途H₂Oの供給を必要としないため、装置のコストを低減することができる。また、O₂ガスに低純度のものを用いる代わりに他のガスに純度の低いものを用いることもできる。これは通常どのようなガスであっても不純物としては水分が非常に多く含まれているためである。

【0026】この微細な凹凸1aは円錐形もしくはそれが連なったような形状を呈し、RIE法によりガス濃度もしくはエッティング時間を制御することにより、その大きさを変化させることができる。この微細な凹凸1aの幅と高さはそれぞれ2 μm以下に形成される。この微細な凹凸1aをシリコン基板1の必要部分全面にわたって均一且つ正確に制御性を持たせて形成するためには、1 μm以下が好適である。この微細な凹凸1aのアスペクト比(凹凸1aの幅/高さ)は、2以下であることが望ましい。このアスペクト比が2以上の場合、製造過程で微細な凹凸1aが破損し、太陽電池セルを形成した場合にリーキ電流が大きくなってしまって良好な出力特性が得られない。

い。

【0027】反応性イオンエッティング装置あるいは類似のプラズマエッティング装置で凹凸形成を行った後、シリコン基板表面に残ったエッティング残渣を除去する。これにより作製する太陽電池の特性を向上させることができ。この残渣を除去する方法の一つは、エッティングが可能なガスを導入してドライエッティングを行うことで除去する。エッティングが可能なガスとしては、たとえばSF₆などがあるが、残渣が除去できる能力があれば、ガス種は選ばない。このように連続して残渣を除去することにより、別途残渣を除去する工程を設ける必要がなくなり、低コスト化が図れる。なお、このエッティング残渣を除去するためのエッティングは、凹凸を形成したのと同じチャンバー内で行ってもよいし、別に設けられたチャンバーで行ってもよい。ただしこの方法ではシリコン基板の表面もエッティングされるために凹凸の形状が崩れやすくなる傾向があり、エッティング条件の管理が必要である。

【0028】エッティング残渣を除去する他の方法としては、反応性イオンエッティング装置あるいは類似のプラズマエッティング装置によって凹凸を形成して基板を取り出した後に水槽内で超音波をかける方法もある。この超音波を印加する装置の種類としては、通常市販されている主な洗浄用超音波装置の周波数は数十kHzから数百kHzで、印加する振動子も材質、形状、出力など様々なタイプがあるが、この装置のタイプは表面の残渣除去の容易さによって選択することができる。残渣除去の容易さは凹凸の形状・大きさ・残渣の残量・基板の厚みなどによっても変化し、さらに超音波の周波数によっても変化するが、比較的の残渣除去が困難な条件であっても印加時間を長くすることで残渣除去することが可能であり、本発明としてはいずれでも使用可能である。

【0029】半導体基板1の表面側には、逆導電型半導体不純物が拡散された層1bが形成されている。この逆導電型半導体不純物が拡散された層1bは、シリコン基板1内に半導体接合部を形成するために設けるものであり、例えばn型の不純物を拡散させる場合、POCl₃を用いた気相拡散法、P₂O₅を用いた塗布拡散法、及びP⁺イオンを直接拡散させるイオン打ち込み法などによって形成される。この逆導電型半導体不純物を含有する層1は0.3～0.5 μm程度の深さに形成される。

【0030】このシリコン基板1の表面側には、反射防止膜1dが形成されている。この反射防止膜1dは、シリコン基板1の表面で光が反射するのを防止して、シリコン基板1内に光を有效地に取り込むために設ける。この反射防止膜は、シリコン基板1との屈折率差等を考慮して、屈折率が2程度の材料で構成され、厚み500～2000 Å程度の窒化シリコン膜や酸化シリコン(SiO₂)膜などで構成される。

【0031】シリコン基板1の裏面側には、一導電型半

導体不純物が高濃度に拡散された層1cを形成することが望ましい。この一導電型半導体不純物が高濃度に拡散された層1cは、シリコン基板1の裏面近くでキャリアの再結合による効率の低下を防ぐために、シリコン基板1の裏面側に内部電界を形成するものである。

【0032】つまり、シリコン基板1の裏面近くで発生したキャリアがこの電界によって加速される結果、電力が有効に取り出されることとなり、特に長波長の光感度が増大すると共に、高温における太陽電池特性の低下を軽減できる。このように一導電型半導体不純物が高濃度に拡散された層1cが形成されたシリコン基板1の裏面側のシート抵抗は、 $1.5\Omega/\square$ 程度になる。

【0033】シリコン基板1の表面側および裏面側には、表面電極1eおよび裏面電極1fが形成されている。この表面電極1e及び裏面電極1fは主にAg粉、バインダー、フリットなどからなるAgペーストをスクリーン印刷して焼成し、その上に半田層を形成する。表面電極1eは、例えば幅 $200\mu m$ 程度に、またピッチ $3mm$ 程度に形成される多数のフィンガー電極(不図示)と、この多数のフィンガー電極を相互に接続する2本のバスバー電極(1e)で構成される。裏面電極1fは、例えば幅 $300\mu m$ 程度に、またピッチ $5mm$ 程度に形成される多数のフィンガー電極(不図示)と、この多数のフィンガー電極を相互に接続する2本のバスバー電極(1f)で構成される。

【0034】

* 【発明の効果】以上のように、請求項1に係るシリコン基板の粗面化法では、シリコン基板の表面にエッティング残渣を付着させながらエッティングして粗面化した後に、このエッティング残渣を除去することから、高効率の太陽電池などに必要なシリコン基板表面の凹凸構造(粗面)を高タクト・低成本で形成することができる。なお、エッティング残渣を除去しない場合は、太陽電池を形成する場合に良好な半導体接合部を形成できなくなる。

【0035】また、請求項4に係るシリコン基板の粗面化法では、エッティングガスに水分を加えてエッティングすることから、高効率の太陽電池などに必要なシリコン基板表面の凹凸構造(粗面)を高タクト・低成本で形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るシリコン基板の粗面化法を太陽電池セルの製法に適用した例を示す図である。

【図2】本発明に係るシリコン基板の粗面化法に用いる反応性イオンエッティング装置の一例を示す図である。

【図3】本発明に係るシリコン基板の粗面化法に用いる反応性イオンエッティング装置の他の例を示す図である。

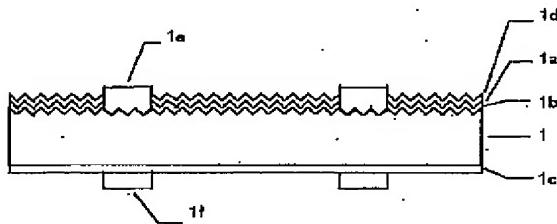
【図4】本発明に係るシリコン基板の粗面化法の効果をシリコン基板の表面反射率で示す図である。

【符号の説明】

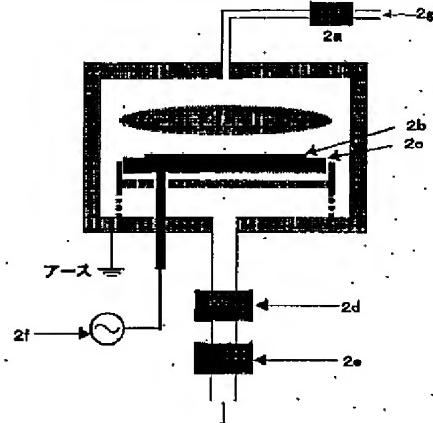
1：シリコン基板、1a：表面凹凸構造、1b：不純物拡散層、1c：裏面不純物拡散層、1d：反射防止膜、1e：表面電極、1f：裏面電極

*

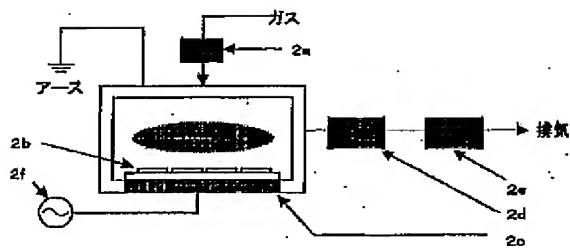
【図1】



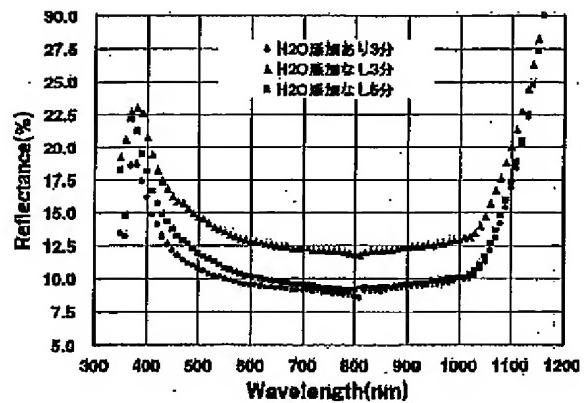
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F004 AA16 BA04 DA00 DA04 DA16
 DA18 DA26 DB01 DB02 EA40
 FA07
 5F051 AA02 CB22 GA04 GA14